

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002)

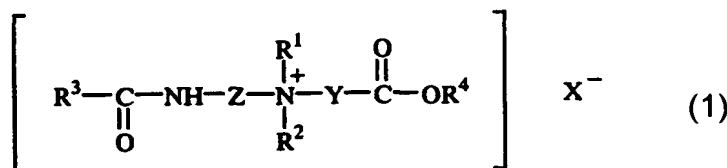
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/02064 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 7/32, 7/00, 7/06 (TSUCHIKURA, Keiji) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社 研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05749
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 3 日 (03.07.2001) (74) 代理人: 有賀三幸, 外 (ARUGA, Mitsuyuki et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, US.
- 特願2000-200612 2000 年 7 月 3 日 (03.07.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 特願2000-374106 2000 年 12 月 8 日 (08.12.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土蔵圭二
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DEODORANT COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 消臭剤組成物



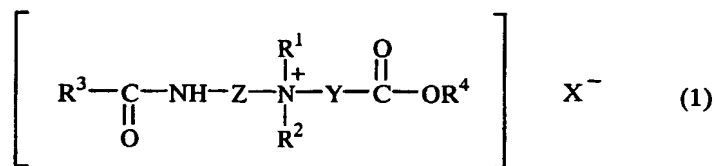
alkylene; A is C<sub>2-4</sub> linear or branched alkylene; and n is a number of 0 to 10); R<sup>4</sup> is a residue derived from an alcohol having one or more hydroxyl groups by removing one of the hydroxyl groups; and X<sup>-</sup> is an anion.

(57) Abstract: Deodorants excellent in the masking or elimination of scalp odor, body odor, and foot odor, which comprise betaine esters of the general formula (1) wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently hydrogen or a linear or branched alkyl or alkenyl group having 1 to 36 carbon atoms; Y is C<sub>1-4</sub> linear or branched alkylene; Z is R<sup>5</sup>(OA)<sub>n</sub>- (wherein R<sup>5</sup> is C<sub>1-36</sub> linear or branched

[続葉有]

WO 02/02064 A1

### 一般式 (1)



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに独立して、水素原子又は炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $Y$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 $Z$ は $-R^5(OA)_n-$ で示される基（ここでは $R^5$ は炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、 $A$ は炭素数2～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、 $n$ は0～10の数を示す）を示し、 $R^4$ は分子内に少なくとも1つの水酸基を有するアルコール体からOHを1つ除いた残基を示し、 $X^-$ は陰イオンを示す〕で表わされるベタインエステルからなる消臭剤。

## 明 細 書

## 消臭剤組成物

## 技術分野

本発明は、頭皮臭、体臭及び足臭のマス킹や消臭に優れた消臭剤及びそれを含有する毛髪化粧料、身体化粧料に関する。

## 背景技術

日常生活において、特に満員電車での通勤通学時、気温が高い日や極度に緊張した時などは、通常よりも多量に汗をかき、周囲に不快な印象を与えたり、快適な状態を失う結果となる。これらの原因としては衣服や靴下が濡れて気持ち悪いといった他、さらに重要な原因として、汗発生時から衣服等が乾いた後には継続する持続的な体臭や足臭といった不快臭が挙げられる。体臭の原因としては、酢酸やイソ吉草酸等の酸臭や長鎖脂肪酸等の脂臭が挙げられる。又足臭における不快臭の原因には、酢酸やイソ吉草酸等の酸臭や長鎖脂肪酸等の脂臭、アンモニア臭、足のむれ臭に関わるアミン類、アミノ酸等のN-化合物臭等が挙げられる。これらの体臭や足臭の内、特に脂臭やむれ臭は、閾値は高いが、体臭及び足臭中の組成中に占める割合は多く、酸臭、アンモニア臭に対して、脂臭及びむれ臭の複合臭が調香でいうところのベースノートの役割を果たし、不快臭全体をより強める結果となっていた。しかしこの体臭や足臭における、脂臭及びむれ臭の複合臭を効果的にマス킹又は消臭する剤はこれまで提案されていなかった。

また、身体の臭いとして、更に、頭皮臭が挙げられる。頭皮臭は、酸臭、脂臭、むれ臭の3つの要素から構成されるが、従来これらを効果的に消臭する剤は提案されていなかった。

体臭、足臭及び頭皮臭の原因の1つに皮膚常在菌の働きがあるが、これらを抑

制する目的で、抗菌剤や殺菌剤を直接用いたり、制汗剤やフットスプレー等の配合中に用いる場合は、人体の健全な生理機能阻害や代謝機能阻害に対して十分な配慮が必要となる為、その使用量が制限される問題があった。

また、体臭及び足臭に関しては、それ以外では、オードパルファム、オードトワレ、オーデコロン、制汗剤、フットスプレー等を使用して、その香料によって体臭や足臭をマスキングするといった方法が一般的であった。しかし、この場合には、使用したオードパルファム、オードトワレ、オーデコロン、制汗剤、フットスプレー等の匂いと体臭又は足臭が交じり合って、十分に体臭又は足臭を解消できなかったり、体臭及び足臭を感じさせないような強い匂いのオードパルファム、オードトワレ、オーデコロン、制汗剤、フットスプレー等を使用した場合には、逆に他人に不快な香りとして受け取られるといった問題があった。

頭皮臭に関しては、それ以外では、ヘアコロンやスタイリング剤等を使用して、その香料によって頭皮臭をマスキングするといった方法が一般的であった。しかし、この場合には、使用したヘアコロンやスタイリング剤の匂いと頭皮臭とが混じり合って、十分に頭皮臭を解消できなかったり、頭皮臭を感じさせないような強い匂いのヘアコロン等を使用した場合には、逆に他人に不快な香りとして受け取られるといった問題があった。

本発明の目的は、体臭、足臭及び頭皮臭のマスキング及び消臭効果に優れた消臭剤及びそれを含有する毛髪化粧料、身体化粧料を提供することにある。

## 発明の開示

本発明者らは、特定構造をもつベタインエステルが体臭、足臭及び頭皮臭等のマスキング及び消臭に優れた効果を有することを見い出した。

すなわち、本発明は次の一般式（１）

ルキルスルホベタイン型等が挙げられる。

界面活性剤は、2種以上を用いることもでき、毛髪化粧料、身体化粧料中に0.05～30%、特に0.1～10%含有するのが、泡立ちなどの点で好ましい。

また、本発明の毛髪化粧料、身体化粧料には、シリコーン誘導体を含有することができ、感触の向上、残香性の向上をはかることができる。かかるシリコーン誘導体としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素型変性シリコーン、環状シリコーン、アルキル変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、脂肪族変性シリコーン、エポキシ変性シリコーンなどが挙げられる。

シリコーン誘導体は、2種以上を用いることもでき、毛髪化粧料、身体化粧料中に0.01～15%、特に0.1～10%含有するのが好ましい。

更に、本発明の毛髪化粧料には、カチオン性ポリマーを配合でき、すべり性及び香り立ちを向上することができる。かかるカチオン性ポリマーとしては、例えばカチオン化セルロース誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル四級アンモニウム塩重合体、ジアリル四級アンモニウム塩／アクリルアミド共重合体、四級化ポリビニルピロリドン誘導体等が挙げられる。

カチオン性ポリマーは、毛髪化粧料中に0.01～30%、特に0.1～15%含有するのが好ましい。

本発明の毛髪化粧料、身体化粧料の形態は、液状、粉末状、ゲル状、顆粒状等に適宜選択して使用するのが、消臭効果を有効に発揮するためには、溶剤として水又は低級アルコール、好ましくは水性低級アルコール溶液、更に好ましくは、水性エタノール溶液を使用する液状のものが良い。

本発明の消臭剤、消臭剤組成物及び毛髪化粧料は、洗い流して使用しないヘアケア製品、例えばスタイリング剤、育毛剤、ヘアトニック、ヘアリキッド、ヘア

コロン、デオコロンの他、本発明の消臭剤がカチオンであって、洗い流した後でも毛髪上に十分残存し、特にヘアシャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメントとして好適に用いることができる。

本発明の身体化粧料は、フットスプレー、スキนครリーム、ボディローション、制汗剤、全身洗剤、石ケン、入浴剤、オードパルファム、トワレ、オーデコロン等として好適に用いることができる。

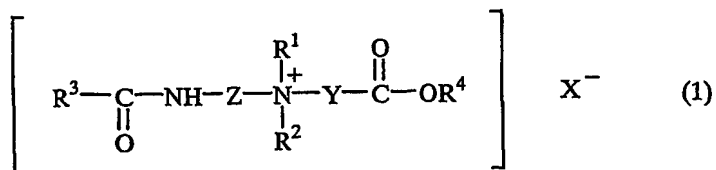
## 実施例

合成例1：塩化N，N－ジメチル－N－L－メンチルオキシカルボニルメチル－N－（3－（オクタデカノイルアミノ）プロピル）アンモニウム（ベタインエステル（1））

1 L 4つ口丸底フラスコにN－オクタデカノイル－N'，N'－ジメチル－1，3－ジアミノプロパン110.0 g（0.298モル）、L－メンチル クロロアセテート76.38 g（0.328モル）とアセトン450 mLを仕込み、反応物を6時間加熱還流し、<sup>1</sup>H－NMRにてクロロアセテートがほぼ消失していることを確認した。反応物を12時間室温に静置し、その後氷冷し白色血漿を沈殿させた。デカンテーションで上澄みの溶媒を捨て、アセトン30 mLを加え、再び55℃に昇温し溶解させ、攪拌しながら溶液を氷冷し、析出した結晶をデカンテーションする操作を数回繰り返して精製した。真空ポンプで減圧乾燥してベタインエステル（1）を白色結晶物として得た。収量：114.82 g（0.191モル；収率64.0%）

<sup>1</sup>H-NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]

0.75 (3H, d, J=6.9Hz, >CH-CH<sub>3</sub>), 0.90~1.00 (9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-), 1.00~1.20 (2H, >CH<sub>2</sub>), 1.25 (30H, brs, -(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-Me), 1.4~1.9 (7H, cyclic >CH<sub>2</sub>, >CH, -CH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-), 1.9~2.2 (3H, >CH, N-C-CH<sub>2</sub>-C-N), 2.20 (2H, t, J=10.0Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O), 3.36 (2H, dt, J=5.5, 7.2Hz, -CONH-CH<sub>2</sub>-C-), 3.50 (3H, s, CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>-



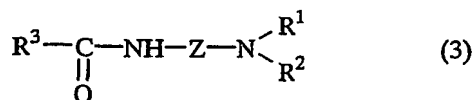
〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は互いに独立して、水素原子又は炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $\text{Y}$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 $\text{Z}$ は $-\text{R}^5(\text{OA})_n-$ で示される基（ここでは $\text{R}^5$ は炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、 $\text{A}$ は炭素数2～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、 $n$ は0～10の数を示す）を示し、 $\text{R}^4$ は分子内に少なくとも1つの水酸基を有するアルコール体から $\text{OH}$ を1つ除いた残基を示し、 $\text{X}^-$ は陰イオンを示す〕で表わされるベタインエステルからなる消臭剤を提供するものである。

また、本発明は一般式（1）で表わされるベタインエステルを消臭剤として含有する毛髪化粧料、身体化粧料を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、一般式（1）で表わされるベタインエステルを使用するが、一般式（1）のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基は置換基を有していてもよく、置換基としては、フェニル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基等が挙げられる。

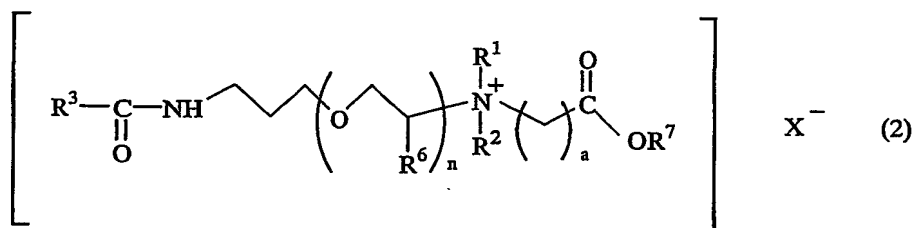
ベタインエステルは、例えば一般式（3）で表わされる化合物（以下化合物（3）という）と一般式（4）で表わされる化合物（以下化合物（4）という）とを、溶媒存在下、反応させることにより得られる。



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 及び $\text{Z}$ は前記と同じ意味を示す。]

ここで用いられる溶媒は、原料の溶解性に応じてジエチルエーテル、アセトン、クロロホルム等が用いられる。反応温度は、 $15 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内で用いる溶媒の沸点に応じて選択することができ、 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $40 \sim 45^\circ\text{C}$ が好ましい。化合物(3)と(4)の仕込み比率は、反応率を上げまた生成物の精製を容易にするために化合物(4)を過剰に用いるのが好ましく、実用的にはモル比 $1:1 \sim 1:1.2$ の範囲内が好ましい。

ベタインエステルの中で特に好ましいものは、一般式(2)で表わされる化合物(以下ベタインエステル(2)という)である。



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $n$ 及び $\text{X}^-$ は前記と同じ意味を示し、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基を示し、 $a$ は1又は2を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数 $1 \sim 11$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、又は炭素数 $12 \sim 36$ のアルカジェニル基、アルカトリエニル基、アリール基もしくはアリールアルキル基、又は単環式、二環式もしくは三環式テルペン炭化水素基を示し、 $\text{R}^7$ の炭化水素基上の水素原子の一部は、ハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良



い。又R<sup>1</sup>の炭化水素基中のメチレン基はカルボニル基、アミド結合、酸素原子又はイオウ原子によって置換されていても良く、メチル基はホルミル基又は-CONH<sub>2</sub>によって置換されていても良く、炭素炭素二重結合はエポキシ基によって置換されていても良い。また、R<sup>1</sup>は単一又は混合物のいずれでも良い。]

ペタインエステル(2)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~4が好ましく、特にメチル基が好ましい。R<sup>3</sup>は炭素数1~22のものが好ましい。nは0~3が好ましい。X<sup>-</sup>で示される陰イオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、過塩素酸イオン等が挙げられ、塩素イオンが好ましい。またR<sup>1</sup>で示される基は、具体的には以下に示すものが挙げられる。

1-メントール、d-メントール、1-イソプレゴール、d-イソプレゴール、1-ピペリトール、d-ピペリトール、(+)-シス-スジャン-4-オール((+)-cis-Thujan-4-ol)、(+)-トランス-スジャン-4-オール((+)-trans-Thujan-4-ol)、エタノール、シス-3-ヘキセノール、ベンジルアルコール、ボルネオール、チモール、ヒノキチオール、カプサイシン、ファルネソール、トリクロサン、シス-3-ヘキセノールから1個の水酸基を除いた残基等が挙げられる。

これらの内、1個の水酸基を除く前のアルコール体が1級又は2級のものが、安定性の面から特に好ましく、1-メントール、d-メントール、1-イソプレゴール、d-イソプレゴール、1-ピペリトール、d-ピペリトール、(+)-シス-スジャン-4-オール((+)-cis-Thujan-4-ol)、(+)-トランス-スジャン-4-オール((+)-trans-Thujan-4-ol)、エタノール、シス-3-ヘキセノール等が好ましい。

本発明で使用する一般式(1)で表わされるペタインエステルは、そのままでも消臭剤として使用されるが、消臭剤組成物に適宜使用される成分を併用してもよい。この場合、該消臭剤組成物中の一般式(1)で表わされるペタインエステ

ルの含有量は、30～100重量%（以下、単に%と記載する）、好ましくは50～100%、特に70～100%であるのが好ましい。更に、消臭効果を増強するために、機能性香料を含有するのが好ましい。ここで機能性香料とは、消臭基剤と併用することにより、消臭を増強する効果を有する香料素材であって、単独で使用することもできる。具体的には、以下の毛髪化粧料、身体化粧料において記載する機能性香料が好ましく、該機能性香料の消臭剤組成物中の含有量は0.001～70%、好ましくは0.005～50%、特に0.01～30%であるのが好ましい。

消臭剤組成物には、更にプロピレングリコール、ジエチルフタレート等の希釈剤、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等の抗菌剤等を含有してもよい。

本発明の消臭剤組成物は、これらの成分を水、エタノール、流動パラフィン、ベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノール、メントール、リモネン、エキセパール、エキセル（モノ脂肪酸グリセライド）等の溶剤又は種々の界面活性剤中に溶解分散して製造され、特にエキセパール、エタノール、メントール中に溶解分散して製造される。

本発明が、消臭剤である一般式（1）で表わされるベタインエステルを含有する毛髪化粧料である場合は、該ベタインエステルの含有量は、0.01～70%、好ましくは0.01～50%、特に0.01～30%であるのが好ましい。

頭皮臭の消臭増強及びマスキングに優れた効果のある機能性香料としては、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、メチルアンスラニレート、イソブチルキノリン、オイゲノール、アルデヒドC-10、クマリン、バニリン、トリプラー、シス-3-ヘキセノール、 $\alpha$ -ヨノン、 $\beta$ -ヨノン、 $\gamma$ -ヨノン、 $\alpha$ -イソメチルヨノン、アリルヨノン、 $\alpha$ -メチルヨノン、 $\beta$ -メチルヨノン、 $\gamma$ -メチルヨノン、 $\alpha$ -イロン、 $\beta$ -イロン、 $\gamma$ -イロン、メチルヨノン- $\gamma$ 、サンダルマイソールコ

ア、アルデヒド C-14 ピーチ、 $\alpha$ -ダマスコン、 $\beta$ -ダマスコン、 $\gamma$ -ダマスコン、 $\alpha$ -ダイナスコン、 $\beta$ -ダイナスコン、リリアル、チューベローズ、カラナール、アンブロキサン、p-クレゾール、マラクジャ、モスシンス、オリバナムレジノイド、ゲラニルニトリル、フェノキシエチルアルコール、フロローザ、ヘリオトロピン、アニシルアセテート、アニシルアセトン、アセチルオイゲノール、アセチルイソオイゲノール、ペンタライド、及びシクロヘキシルサリシレート等が挙げられる。

更に、機能性香料のうち、1-カルボン、ゲラニオール、シトラール、チモール、1,8-シネオール、ペパーミントオイル、スペアミントオイル、レモングラスオイル、ヒバオイルは、抗菌作用を有するため、毛髪に付着した皮脂・汗成分からの細菌等の繁殖による悪臭の発生を抑制する香料として好ましい。

本発明の毛髪化粧料に使用する場合の賦香として用いる香料は、特に限定されず上記機能性香料に含まれる香料を1種以上含有していても良い。その含有量は、全毛髪化粧料中に0.001~30%、特に0.001~5%が好ましい。

機能性香料及び賦香として用いる香料は、更に希釈剤で希釈して用いることが出来る。その場合、用いる希釈剤としては、2-メチル-2,4-ジヒドロキシブタン、2-メチル-2,4-ジヒドロキシペンタン、2,4-ジヒドロキシブタン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノール、流動パラフィン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ジエチルフタレート、IPソルベントから選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

更に、抗菌作用を有する機能性香料以外に、抗菌剤として、例えば、ジンクピリチオン（2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩）、塩化アルミニウム、酸化亜鉛、イソプロピルメチルフェノール、塩化ベンザルコニウム、トリクロサン、塩酸クロルヘキシジン、ハロカルバン、塩化ベンゼトニウム、クロルヒドロキシアリミニウム、アラントインクロキシアリミニウム、p-フェノールスルホン酸亜鉛等を、毛髪化粧料中に、0.001~10%、好ましくは0.01~

1%含有しても良い。

本発明の毛髪化粧料中に、一般式(1)で表わされるペタインエステルを消臭剤組成物として含有させる場合は、前記消臭剤組成物を0.01~50%、好ましくは0.01~20%含有することができる。

本発明が、消臭剤である一般式(1)で表わされるペタインエステルを含有する身体化粧料である場合は、該ペタインエステルの含有量は0.01~70%、好ましくは0.01~50%、特に0.01~30%含有するのが好ましい。

本発明の身体化粧料に、機能性香料を含有させると更に消臭効果が増強され好ましい。機能性香料の身体化粧料中の含有量は0.001~70%、好ましくは0.005~50%、特に0.01~30%含有するのが好ましい。

体臭及び足臭のマスクング効果のある機能性香料として、 $\gamma$ -ウンデカラクトン、マグノール、ムスクetonが最も好ましく、次いで $\alpha$ -ダマスコン( $\beta$ 、 $\gamma$ )、エチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-2-カルボキシレート、 $\gamma$ -デカラクトン、 $\delta$ -デカラクトン、 $\gamma$ -オクタラクトン、 $\gamma$ -ノナラクトン、ダイナスコン、ヘリオナール、シス-3-ヘキセニルサリシレート、オーランチオール、ベンジルサリシレート、 $\alpha$ -ヘキシルシンナミックアルデヒド、ジヒドロジャスモン酸メチル、ジャスモン酸メチル、メチルヨノン- $\gamma$ 、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -ヨノン、イソカンフィルシクロヘキサノール(サンダルシンス)、2-メチル-4-(2,3,3-トリエチル)-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、3 $\alpha$ ,6,6,9 $\alpha$ -テトラメチルドデカヒドロナフト[2,1-b]フラン、インドール、インドレン、エチレンブラッシレートが好ましく、また、ラウリルアルデヒド、デカトン、レモニール、ウンデカルビトール、フローラルオゾン、オイゲノール、イソ-オイゲノール、7-アセチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-1,1,6,7-テトラメチルナフタレン、1-(2-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)-2-ブタノール、6-アセチルヘキサテトラリン、シクロペンタデカノリド等も挙げられ

る。

本発明の身体化粧料に使用する場合の賦香として用いる香料は、上記機能性香料に含まれる香料を1種以上含有していても良い。その含有量は、全身体化粧料中に0.001～30%、特に0.001～5%が好ましい。

機能性香料及び賦香として用いる香料は、毛髪化粧料の場合と同じ希釈剤で希釈して用いることができる。また、抗菌作用を有する機能性香料以外に、毛髪化粧料の場合と同じ抗菌剤を、本発明の身体化粧料中に、0.001～10%、好ましくは0.01～1%含有しても良い。

本発明の毛髪化粧料や身体化粧料は、前記した各成分を水、エタノール、流動パラフィン、ベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノール、メントール、リモネン、エキセパール、エキセル（モノ脂肪酸グリセライド）等の溶剤又は種々の界面活性剤中に溶解分散して製造され、特にエキセパール、エタノール、メントール中に溶解分散して製造される。

本発明の毛髪化粧料や身体化粧料には、更に界面活性剤を含有できる。これらの界面活性剤は、毛髪化粧料の整髪効果を向上したり、十分な洗浄効果を発現する目的の他、タバコ臭や調理臭、汗臭等の悪臭を臭わせないように保留する効果を有するため、身体化粧料を洗浄剤として用いる場合に、十分な洗浄効果を発現する目的の他、体に付着したタバコ臭や調理臭等の悪臭を臭わせないように保留する効果を有するため、含有することが好ましい。界面活性剤の具体的な例としては、以下のものが挙げられる。まずアニオン界面活性剤としては、例えば、グリコール酸N-アルキル（又はアルケニル）アミド硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）エーテル硫酸塩、アルキル（又はアルケニル）硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和の脂肪酸塩、アルキル（又はアルケニル）エーテルカルボン酸塩、 $\alpha$ -スルホン酸塩又はエステル、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、リン酸モノ又はジエステル型界面活性剤、スルホコハク酸エステル等が

挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）エーテル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキル（又はアルケニル）エーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキシド付加物、シヨ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸モノエステル等が挙げられる。これらのうち、ポリオキシエチレン（1～30）ラウリルエーテル、グリセリン脂肪酸モノエステルが、増粘作用を示さず好ましい。

カチオン界面活性剤としては、第四級アンモニウム塩、特にモノ長鎖型又はジ長鎖型第四級アンモニウムが好ましい。ここでモノ長鎖又はジ長鎖としては、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルカルボニルアミノアルキル基、アルケニルカルボニルアミノアルキル基、アルキルアミノカルボニルアルキル基、アルケニルアミノカルボニルアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニルオキシアルキル基、脂肪族アシルオキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルケニルオキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。ここで、アルキル部分やアルケニル部分は、直鎖でも分岐鎖でもよい。より具体的には、特開昭62-141176号、同63-50574号、同63-260991号、同63-260992号、同63-295765号、特開平7-90773号、同7-309723号、同7-309724号公報等に記載されている毛髪化粧料や柔軟剤に用いられる第四級アンモニウム塩が挙げられる。好ましい例としては、モノ長鎖（直鎖又は分岐鎖）アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジ長鎖（直鎖又は分岐鎖）アルキルジメチルアンモニウム塩、モノ長鎖（直鎖又は分岐鎖）アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ジ長鎖（直鎖又は分岐鎖）アルキルメチルベンジルアンモニウム塩、ジ長鎖（直鎖又は分岐鎖）アルキルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩等が挙げられる。

更に、両性界面活性剤の例としては、例えば、イミダゾリン型、アミドアミノ酸塩、カルボベタイン型、アルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、ア

$\text{CH}_3$ ), 3.52 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$ ), 4.13 (2H, dd,  $J=5.5\text{Hz}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-}$ ), 4.43 (1H, d,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ,  $J=16\text{Hz}$ ), 4.62 (1H, d,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ,  $J=16\text{Hz}$ ), 4.82 (1H, td,  $J=4.5, 10.9\text{Hz}$ ,  $\text{>CH-O-C=O}$ ), 8.10 (1H, t,  $J=5.5\text{Hz}$ ,  $\text{-CONH-}$ )

IR (NaCl) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3700~3150, 2958 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2920 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2850 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 1736 ( $\nu\text{C=O}$ , ester), 1655 ( $\nu\text{C=O}$ , amide), 1552 ( $\delta\text{NH}$ ,  $\nu\text{C-N}$ ), 1467 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ;  $\delta\text{CH}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1408 (gem-ジメチル), 1375 (gem-ジメチル), 1227, 1205 ( $\nu\text{C-O}$ , ester), 1155, 1020, 955, 918, 721 ( $(\text{CH}_2)_n$ )

合成例 2 : 塩化N, N-ジメチル-N'-L-メンチルオキシカルボニルメチル-N-(3-(ドコサノイルアミノ)プロピル)アンモニウム (ベタインエステル (2))

1 L 4つ口丸底フラスコにN-ドコサデカノイル-N', N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン73.51 g (0.168モル)、L-メンチル クロロアセテート46.78 g (0.201モル) とトルエン200 mLを仕込み、反応物を80℃で2時間半攪拌し $^1\text{H-NMR}$ にてクロロアセテートがほぼ消失していることを確認した。溶媒をエバポレーターで減圧留去した後、粗生成物にアセトン500 mLを加え、まず55℃に昇温し溶解させ、次に攪拌しながら溶液を空冷し、析出した結晶を加圧濾過した。この白色結晶を再びフラスコに集めてアセトン500 mLを加え同じ操作を6回繰り返し、L-メンチル クロロアセテートの除去を行った。真空ポンプで減圧乾燥してベタインエステル (2) を白色結晶物として得た。収量: 68.3 g (0.102モル; 収率60.7%)。

$^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]

0.75 (3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ ,  $\text{>CH-CH}_3$ ), 0.90~1.00 (9H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$ ,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-}$ ), 1.00~1.20 (2H,  $\text{>CH}_2$ ), 1.25 (38H, brs,  $\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-Me}$ ), 1.4~1.9 (7H, cyclic $\text{>CH}_2$ ,  $\text{>CH}$ ,  $\text{-CH}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH-}$ ), 1.9~2.2 (3H,  $\text{>CH}$ ,  $\text{N-C-CH}_2\text{-C-N}$ ), 2.20 (2H, t,  $J=10.0\text{Hz}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ), 3.36 (2H, dt,  $J=5.5, 7.2\text{Hz}$ ,  $\text{-CONH-CH}_2\text{-C-}$ ), 3.50 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-N}^+$

-CH<sub>3</sub>), 3.52 (3H, s, CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 4.13 (2H, dd, J=5.5Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-), 4.43 (1H, d, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C=O, J=16Hz), 4.62 (1H, d, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C=O, J=16Hz), 4.82 (1H, td, J=4.5, 10.9 Hz, >CH-O-C=O), 8.10 (1H, t, J=5.5Hz, -CONH-)

IR (NaCl) [cm<sup>-1</sup>]

3700~3150, 2958 (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2920 (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>), 2850 (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>), 1736 (ν C=O, ester), 1655 (ν C=O, amide), 1552 (δ NH, ν C-N), 1467 (δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>; δ CH, -CH<sub>2</sub>-), 1408 (gem-ジメチル), 1375 (gem-ジメチル), 1227, 1205 (ν C-O, ester), 1155, 1020, 955, 918, 721 ((CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)

本発明の消臭効果は、次法により評価した。

#### 頭皮臭のマス킹効果

毛束かもし約21g (15cm) を用い、このかもしに、表1に示すモデル頭皮臭を1回噴霧 (スプレー: マークIIスプレーK-24-410) した状態で、消臭組成物又は毛髪化粧料を1回噴霧 (スプレー: マークIIスプレーK-24-410) 又は1g塗布し、ブラシで全体に伸ばした後、その処理直後、30分後、1時間後及び翌日のマス킹効果を、モデル頭皮臭を5として、以下の基準で評価した後、平均点を求めた。平均点1以上2未満を◎、平均点2以上3未満を○、3以上4未満を△、4以上を×とした。

- 1: 完全にマス킹できている。
- 2: ほぼマス킹できている。
- 3: かすかに頭皮臭がする。
- 4: 頭皮臭がする (マス킹やや不十分)。
- 5: はっきり頭皮臭がする (マス킹不十分)。



表 1

	組成%
プロリン	0.007
ロイシン	0.018
フェニルアラニン	0.007
セリン	0.034
セレオニン	0.016
シトルリン	0.001
バリン	0.009
アルギニン	0.0045
リジン	0.0045
ピロリジン	0.001
イソブチルアミン	0.001
ピペリジン	0.001
アンモニア	0.001
メチルメルカプタン	0.001
酢酸	0.008
プロピオン酸	0.006
イソ酪酸	0.018
酪酸	0.018
イソ吉草酸	0.01
吉草酸	0.01
トランス-3-ヘキサン酸 1%DPG	0.001
2-メチル-4-ペンタン酸 1%DPG	0.001
ヘキサン酸	0.001
オクタン酸	0.1
2-エチルヘキサン酸	0.001
ノナン酸	0.001
デカン酸	0.001
ウンデカン酸 10%DPG	0.001
ウンデシレン酸 10%DPG	0.001
ドデカン酸	0.5
トリデカン酸	0.3
ミリスチン酸	4
ペンタデカン酸	3
パルミチン酸	11
パルミトレイン酸	0.01
ヘプタデカン酸	1.5
ステアリン酸	1.5
オレイン酸	6
リノレイン酸	0.8
スクワレン	36
コレステロール	6
スクワラン	1
パルミチン酸トリグリセリド	1
ジプロピレングリコール(DPG)	全100%

### 体臭及び足臭のマスキング効果

温度 25℃、湿度 65HR に保たれた、10m×10m×10m の密閉されたトレーニングルーム室で、10 人の男性が約一時間走行トレーニングを行い、汗をかいた後、更に 6 時間経過した後に、両腕、首筋、胸部、背部、両足それぞれに本発明の身体化粧料 5g を塗布し、その処理直後、2 時間後及び身体化粧料を洗い流した後のマスキング効果を、処理前の汗臭及び足臭を 5 として、以下の基準で評価した後、平均点を求めた。平均点 1 以上 2 未満を◎、平均点 2 以上 3 未満を○、3 以上 5 未満を△、4 以上を×とした。

- 1：完全に消臭はマスキングできている。
- 2：ほぼ消臭又はマスキングできている。
- 3：かすかに汗臭又は足臭がする。
- 4：汗臭又は足臭がする（消臭又はマスキングやや不十分）。
- 5：はっきり汗臭又は足臭ががする（消臭又はマスキング不十分）。

#### 実施例 1

表 2 に示す毛髪化粧料（消臭剤組成物）を調製し、頭皮臭マスキング効果を測定した。

表2

成分 (%)	本 発 明 品						比 較 品	
	1	2	3	4	5	6	1	2
ベタインエステル(1)	1	1	-	-	-	-	-	-
ベタインエステル(2)	-	-	1	1	-	-	-	-
消臭剤組成物*	-	-	-	-	1	1	-	-
ナイロン末	3	3	3	3	3	3	3	3
スチレン・メタクリル酸ステアリル・ジビニルベンゼン共重合体	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
メチルポリシロキサン (シリコーンRT-5, 東芝シリコーン社製)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
カルボキシビニルポリマー (カーボポール981, B.F.グッドリッチ社製)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水酸化カリウム	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
グリチルリチン酸ジカリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1, 3-ブチレングリコール	1	1	1	1	1	1	1	1
エタノール	50	50	50	50	50	50	50	50
パラオキシ安息香酸プロピル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
香料	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-
消臭性能	処理直後						○	○
	30分後						○	○
	1時間後						○	○
	翌日						○	○

\*) ベタインエステル (1) 80.0%、シス-3-ヘキセノール10.0%、β-ヨノン1.0%、α-ダマスコン1.0%、ゲラニオール8.0%

表 2 に示すように、本発明品はいずれも優れた頭皮臭マスキング効果を示した。

#### 実施例 2

表 3 及び表 4 に示す身体化粧料を調製し、体臭及び足臭の消臭又はマスキング効果を測定した。

表 3

		本 発 明 品				比較品
		7	8	9	10	
成 分 (%)	ベタインエステル(1)	1	1	1	1	3
	ベタインエステル(2)	—	—	—	—	—
	ポリエチレングリコール200	10	10	10	10	10
	ポリエチレングリコール400	30	30	30	30	30
	ジブropilenグリコール	4	4	4	4	4
	86%グリセリン	6	6	6	6	6
	ポリオキシエチレン(50)硬化ヒマシ油	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	ベヘニルアルコール	2	2	2	2	2
	酸化アルミニウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	メチルポリシロキサン	8	8	8	8	8
	ゼオライト	20	20	20	20	20
	シクロデキストリン	15	15	15	15	15
	ヒドロキシエタンジスルホン酸	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	エデト酸2ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	ジブチルヒドロキシトルエン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	pH調整剤	適量	適量	適量	適量	適量
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
消臭性能	γ-ウンデカラクトン	—	1	—	—	—
	マダノール	—	—	1	—	—
	ムスクケトン	—	—	—	1	—
	汗臭・足臭	◎	◎	◎	◎	△
	処理直後	◎	◎	◎	◎	△
	2時間後	○	◎	◎	◎	△
	洗い流した後	○	◎	◎	◎	△

表 4

	成分 (%)	本 発 明 品				比較品
		11	12	13	14	
	ベタインエステル(1)	—	—	—	—	4
	ベタインエステル(2)	1	1	1	1	—
	ポリエチレングリコール200	10	10	10	10	10
	ポリエチレングリコール400	30	30	30	30	30
	ジブロピレングリコール	4	4	4	4	4
	86%グリセリン	6	6	6	6	6
	ポリオキシエチレン(50)硬化ヒマシ油	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	ペヘニルアルコール	2	2	2	2	2
	酸化アルミニウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	メチルポリシロキサン	8	8	8	8	8
	ゼオライト	20	20	20	20	20
	シクロデキストリン	15	15	15	15	15
	ヒドロキシエタジスルホン酸	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	エデト酸2ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	ジブチルヒドロキシトルエン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	pH調整剤	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	γ-ウンデカラクトン	—	1	—	—	1.0
	マダノール	—	—	1	—	—
	ムスクエトン	—	—	—	1	—
消臭性能	汗臭・足臭	◎	◎	◎	◎	○
		○	◎	◎	◎	△
		○	◎	◎	◎	△

表3及び表4に示すように、本発明品はいずれも優れた汗臭及び足臭の消臭又はマスキング効果を示した。

### 実施例3（毛髪用ローション剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
スチレン・メタクリル酸メチル・ジメチルポリシロキサン グラウト共重合体	3.5
メチルポリシロキサン（シリコーンKF-96A、信越シリコーン社製）	1
アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体 （PEMULEN TR-1 B.F.グッドリッチ社製）	0.2
L-アルギニン	0.2
酢酸dl- $\alpha$ -トコフェロール	0.1
PEG600	1
l-メントール	0.3
エタノール	3
パラオキシ安息香酸エチル	0.2
香料組成物A	0.1
精製水	全100

香料組成物Aの組成：

	%
リモネン	15
c i s - 3 - ヘキサノール	1
リグストラール	0.5
ヘリオナール	1.5
ベンジルアルコール	15

ベンズアルデヒド	0. 1
リリアール	3
リラール	2
$\alpha$ -ダマスコン	0. 1
ジヒドロジャスモン酸メチル	6
リナロール	2
ベンジルサリシレート	5
クマリン	0. 1
バニリン	0. 2
テンタローム	8
$\beta$ -ヨノン	2
$\gamma$ -ウンデカラクトン	0. 8
c i s-ジャスモン	0. 2
ジプロピレングリコール	19. 5

全 100

## 実施例4（育毛剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
ニコチン酸アミド	0. 1
酢酸dl- $\alpha$ -トコフェロール	0. 05
$\beta$ -グリチルレチン酸	0. 1
センブリ抽出液	1. 2
ニンジンエキス	0. 3
オトギリソウエキス	0. 5
l-メントール	0. 2
黄杞エキス	0. 3



ポリオキシエチレン(25)硬化ヒマシ油	0. 2
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	
(コータミン86W ; 花王社製)	0. 5
エタノール	5 0
香料組成物A	0. 1
精製水	全1 0 0
炭酸ガス：噴射剤（原液／噴射剤）	9 8 / 2
実施例 5 （トニック剤）	

%

ベタインエステル（1）	1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	
(コータミン86PC ; 花王社製)	0. 2
ポリオキシエチレン(25)硬化ヒマシ油	1
ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンステアリルエーテル	0. 7
酢酸dl- $\alpha$ -トコフェロール	0. 0 5
グリチルリチン酸ジカリウム	0. 1
トリクロサン	0. 1
エタノール	6 0
香料組成物A	0. 1
精製水	全1 0 0
実施例 6 （シャンプー組成物）	

%

ベタインエステル（1）	1
ポリオキシエチレン（3）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	1 0
ラウリル硫酸ナトリウム	5
ポリオキシエチレン(15)ラウリルエーテル	1

ラウリン酸ジエタノールアミド	1
ラウリン酸アミドプロピルベタイン	1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0. 1
香料組成物A	0. 4
精製水	全 1 0 0
実施例 7 (リンス)	

%

ベタインエステル (1)	1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1. 1
セタノール	3
パルミチン酸イソプロピル	0. 5
ジメチルポリシロキサンエマルション	4
ヒドロキシエチルセルロース	0. 1
香料組成物A	0. 3
精製水	全 1 0 0
実施例 8 (スプレー)	

%

ベタインエステル (1)	1
グリセリン	2
セタノール	4
軽質流動イソパラフィン (日石三菱アイソゾール 4 0 0)	4
ポリオキシエチレン (20) イソセチルエーテル	0. 5
イソステアリルグリセリルエーテル	2
ジメチルポリシロキサン	1
9 5 % エタノール	8 5. 4
香料組成物A	0. 1

全 1 0 0

## 実施例 9 (ヘアミスト)

	%
ベタインエステル (1)	1
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.2
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (28%)	0.5
ソフタノール	0.1
グリセリン	3
95%エタノール	10
香料組成物 A	0.05
精製水	全 100

## 実施例 10 (ヘアクリーム)

	%
ベタインエステル (1)	1
ジメチルポリシロキサン	5
ソルビトール	10
$\alpha$ -モノイソステアリルグリセリルエーテル	1
高級アルコール (オレイルアルコール)	7
プロピレングリコール	2
95%エタノール	2
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	4
グリセロールモノステアレート	2
香料組成物 A	0.1
精製水	全 100

## 実施例 11 (育毛剤)

%

ベタインエステル (1)	1
95%エタノール	60
1-メントール	0.15
ニコチン酸アミド	0.15
$\beta$ -グリチルレチン酸	0.12
スエルチアニン	1.5
黄杞抽出液	0.95
オトギリ草エキス	0.09
感触向上剤	0.2
pH調整剤	0.2
香料組成物A	0.1
精製水	全100

## 実施例12 (育毛剤)

	%
ベタインエステル (1)	1
95%エタノール	74
1-メントール	0.7
デシルテトラデシルジメチルアミンオキサイド	0.15
1,3-ブタンジオール	0.12
パントテニルエチルエーテル	0.4
ニコチン酸アミド	0.1
ニコチン酸ベンジル	0.01
$\beta$ -グリチルレチン酸	0.2
1-ドデセン	0.01
二酸化チタン	0.5
pH調整剤	4.5

香料組成物 A	0. 1
精製水	全 1 0 0

## 実施例 1 3 (ヘアリキッド)

	%
ベタインエステル (1)	1
アクリル酸アミド・アクリル酸・メタクリル酸メトキシポリ エチレングリコール共重合体	2
ポリオキシプロピレン (21) ブチルエーテルリン酸	7
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	5
ジプロピレングリコール	3
ポリオキシエチレン (20) イソセチルエーテル	0. 4
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	0. 6
2-ヒドロキソ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸	0. 1
香料組成物 A	0. 3
水酸化ナトリウム	3
9 5 % エタノール	6 0
緩衝剤	0. 4
毛髪浸透剤	0. 2
精製水	全 1 0 0

実施例 3 ~ 1 3 の毛髪化粧料は、いずれも頭皮臭のマスキング及び消臭効果に優れていた。

## 実施例 1 4 (薬用クリーム)

	%
ベタインエステル (2)	1
S-アラントイン (川研ファインケミカル (株) )	0. 5
N- (ヘキサデシドロキシプロピル) -N-ヒドロキシエチル	

ヘキサデカナミド	8
イソステアリン酸コレステリル	1
イソステアリルグリセリルエーテル	2
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0. 2
メチルシクロポリシロキサン	1 2
スクワラン	4
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	3
モノイソステアリン酸モノミリスチン酸グリセライド	2
ジメチルパルミチンポリシロキサン	1
8 6 % グリセリン	1 0
硫酸マグネシウム	1
パラオキシ安息香酸メチル	0. 2
香料組成物 B	0. 0 3
コハク酸	2. 5
4 8 % 水酸化ナトリウム	1
精製水	全 1 0 0

香料組成物 B 組成：

	%
ヘキシルアセテート	1. 5
トリプラー	0. 9
ヘリオナール	0. 3
マグノール	1. 5
アリルアプロエイト	0. 3
ベンズアルデヒド (10% ジプロピレングリコール溶液)	0. 6
iso-アミルアセテート (10% ジプロピレングリコール溶液)	1. 5
ユーカリプトール	3

メントール	1 8
ハッカ油	6
ペパーミント油	0. 6
カンファー	3
$\alpha$ -ピネン	9
iso-ボロニルアセテート	6
バジル油	0. 6
オイゲノール (10%ジプロピレングリコール溶液)	0. 6
ゲラニオール	1. 5
フェニルエチルアルコール	3
エディオン	9
ジャスモピランフォルテ	0. 3
リリアール	3
リナロール	6
フェニルアセトアルデヒド	0. 3
セダーウッド	1. 5
エチレンブラッシュレート	3
パールライド (ムスクケトン)	6
インドール (10%ジプロピレングリコール溶液)	0. 6
アミルサリシレート	6
プロピレングリコール	6. 4

全 1 0 0

## 実施例 1 5 (ボディローション)

	%
ベタインエステル (2)	1
ポリオキシエチレン (50) 硬化ヒマシ油	0. 7

トリクロサン	0. 2
ビスボロール	0. 0 1
テトラヒドロキシベンゾフェノン	0. 0 4
クエン酸トリエチル	0. 2
アジピン酸ジイソブチル	0. 1 5
イソプロピレングリコール	0. 0 5
dlカンフル	0. 0 2
メントール	0. 6
ユーカリ油	0. 1 5
チョウジエクス	0. 0 0 5
香料組成物B	0. 1
9 5 % 8 アセチル化シヨ糖変性アルコール	5 0
エデト酸 2 ナトリウム	0. 0 1
クエン酸	0. 0 5
クエン酸ナトリウム	0. 0 2
精製水	全 1 0 0

## 実施例 1 6 (ジェルローション)

	%
ベタインエステル (2)	1
スチレン・メタクリル酸メチル・ジメチルポリシロキサン グラフト共重合体	4
メチルポリシロキサン	0. 5
9 5 % 8 アセチル化シヨ糖変性アルコール	2 5
1, 3 -ブチレングリコール	1
ポリエチレングリコール400	0. 1
メントール	0. 1



イソプロピルメチルフェノール	0. 1
パラオキシ安息香酸メチル	0. 1
香料組成物 B	0. 1
pH調整剤（炭酸ナトリウム）	適量
精製水	全 1 0 0

## 実施例 1 7（全身洗淨料）

	%
ベタインエステル（1）	1
N-ラウリル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン	6
N-ラウリルメチルタウリンナトリウム	3
ラウリル酸トリエタノールアミン	1 0
ミリスチン酸トリエタノールアミン	1 0
ラウリルイミダゾリニウムベタイン	5
ラウロイルジエタノールアミド	5
プロピレングリコール	7
香料組成物 B	0. 5
防腐剤、キレート剤	適量
精製水	全 1 0 0

## 実施例 1 8（固型洗淨剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
ラウリン酸モノグリセライド硫酸エステルナトリウム塩	8 0
ステアリン酸モノグリセライド	7
セチルアルコール	1 0
香料組成物 B	1
精製水	全 1 0 0

## 実施例 19 (ボディシート剤)

	%
ベタインエステル (2)	1
ポリエチレングリコールモノラウレート (HLB13.7)	8
86%グリセリン	4
95% 8アセチル化シヨ糖変性アルコール	15
メントール	0.15
アミノ変性シリコーンエマルジョンSM8704C	1
香料組成物B	0.02
防腐剤 (メチルパラベン)	0.05
pH調整剤 (48%水酸化ナトリウム)	適量
精製水	全100

## 実施例 20 (化粧水「しっとり型」)

	%
ベタインエステル (2)	2
コハク酸	0.65
リン酸水素ナトリウム	0.85
ポリオキシエチレン (20) イソセチルエーテル	0.5
ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	0.05
プルラン	0.05
86%グリセリン	8
1,3-ブチレングリコール	4
ポリエチレングリコール1540	2.5
マルチトール	0.2
パラオキシ安息香酸メチル	0.1
ハマメリス抽出液	0.03

尿素	1
$\epsilon$ -アミノカプロン酸	0.3
L-アルギニン	0.3
トリメチルグリシン	1
チューベロースポリサッカライド液	1
エデト酸2ナトリウム	0.2
95% 8アセチル化ショ糖変性アルコール	3
香料組成物B	0.005
精製水	全100

## 実施例21（粉末タイプ入浴剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
炭酸水素ナトリウム	49
色素	適量
香料組成物B	適量
硫酸ナトリウム	全100

## 実施例22（錠剤タイプ入浴剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
炭酸水素ナトリウム	25
炭酸ナトリウム	25
フマル酸	40
ポリエチレングリコール400	5
酸化マグネシウム	0.4
シクロデキストリン	0.5
ケイ酸カルシウム	0.1

香料組成物B	0.5
色素	適量
精製水	全100

## 実施例23（液体タイプ入浴剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
N-（ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル）-N-ヒドロキシ エチルデカナミド	1.5
アルケニルコハク酸モノコレステリル	0.5
ミリスチン酸	0.5
ミリスチン酸イソプロピル	0.5
モノイソステアリン酸モノミリスチン酸グリセル	0.5
流動パラフィン	70
メチルパラベン	0.3
米胚芽油（オリザオイルS-1 一丸ファルコス）	2
ポリオキシエチレン（6）ソルピタンモノステアレート	4
ポリオキシエチレン（20）ソルピタンモノオレート	2
テトラオレイン酸ポリオキシエチレン（40）ソルビット	2
植物抽出エキス	1
香料組成物B	0.8
精製水	全100

## 実施例24（液体タイプ入浴剤）

	%
ベタインエステル（1）	1
エタノール	10
プロピポリエチレングリコール（分子量400）	6.5

グリセリン	0. 5
メチルパラベン	0. 1
流動パラフィン	12. 6
メントール	0. 5
フェノキシエタノール	0. 1
ポリオキシエチレン（6）ソルビタンモノステアレート	5
ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート	1
ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノステアレート	1
ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレート	1
香料組成物B	0. 9
精製水	全100

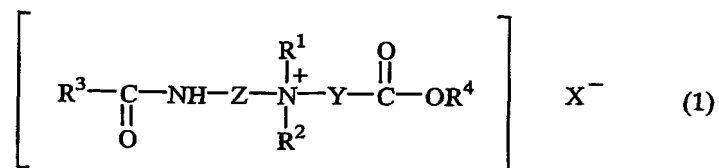
実施例14～24の身体化粧料は、いずれも体臭及び足臭のマスキング及び消臭効果に優れていた。

#### 産業上の利用可能性

頭皮臭、体臭及び足臭のマスキングや消臭に優れる。

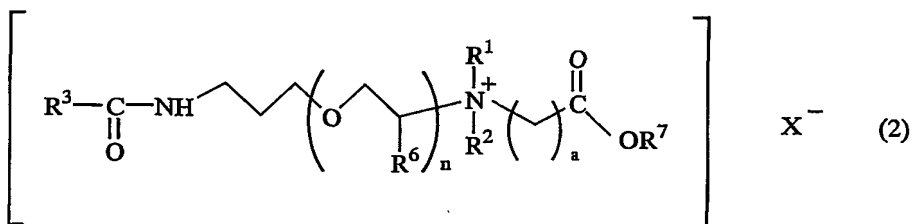
## 請求の範囲

## 1. 次の一般式 (1)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は互いに独立して、水素原子又は炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $\text{Y}$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 $\text{Z}$ は $-\text{R}^5(\text{OA})_n-$ で示される基（ここでは $\text{R}^5$ は炭素数1～36の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、 $\text{A}$ は炭素数2～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、 $n$ は0～10の数を示す）を示し、 $\text{R}^4$ は分子内に少なくとも1つの水酸基を有するアルコール体から $\text{OH}$ を1つ除いた残基を示し、 $\text{X}^-$ は陰イオンを示す]で表わされるベタインエステルからなる消臭剤。

## 2. 一般式 (1) が、次の一般式 (2)



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $n$ 及び $\text{X}^-$ は前記と同じ意味を示し、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基を示し、 $a$ は1又は2を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数1～11の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、又は炭素数12～36のアルカジエニル基、アルカトリエニル基、アリール基もしくはアリールアルキル

基、又は単環式、二環式もしくは三環式テルペン炭化水素基を示し、 $R^1$ の炭化水素基上の水素原子の一部は、ハロゲン原子又は水酸基で置換されていても良い。又 $R^1$ の炭化水素基中のメチレン基はカルボニル基、アミド結合、酸素原子又はイオウ原子によって置換されていても良く、メチル基はホルミル基又は $-CONH_2$ によって置換されていても良く、炭素炭素二重結合はエポキシ基によって置換されていても良い。また、 $R^1$ は単一又は混合物のいずれでも良い。] である請求項1記載の消臭剤。

3. 次の成分 (イ) 及び (ロ) :

(イ) 請求項1記載の消臭剤、

(ロ) 機能性香料

を含有する消臭剤組成物。

4. 請求項1又は2記載の消臭剤を含有する毛髪化粧料。

5. 消臭剤の含有量が0.01～70重量%である請求項4記載の毛髪化粧料。

6. 請求項3記載の消臭剤組成物を0.01～50重量%含有する毛髪化粧料。

7. 請求項1又は2記載の消臭剤を含有する身体化粧料。

8. 消臭剤の含有量が0.01～70重量%である請求項5記載の身体化粧料。





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K 7/32, 7/00, 7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K 7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/38528 A1 (Procter & Gamble Co.), 05 December, 1996 (05.12.96), entire description & EP 752465 A1 & BR 9608747 A & JP 11-506486 A	1-8
P, A	JP 2001-139455 A (Kao Corporation), 22 May, 2001 (22.05.01), entire description; especially, Claims 1 to 3 (Family: none)	1-8
A	US 4038294 A (Van Dyk & Co., Inc.), 26 July, 1977 (26.07.77), entire description & DE 2708823 A & JP 52-125123 A & FR 2348190 A & GB 1516496 A & CA 1107294 A & IT 1073241 A & JP 61-35968 B2 & DE 2708823 C	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 September, 2001 (18.09.01)

Date of mailing of the international search report  
02 October, 2001 (02.10.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 373988 A1 (L'Oreal),  20 June, 1990 (20.06.90),  entire description  &amp; CA 2004309 A                      &amp; JP 3-14509 A  &amp; JP 4-60569 B2                      &amp; ES 2016230 A  &amp; EP 373988 B1                      &amp; DE 68903477 E  &amp; CA 2004309 C                      &amp; US 6177100 B1</p>	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K 7/32, 7/00, 7/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K 7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN), WPI(DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/38528 A1 (Procter & Gamble Co.), 5. 12月. 1996 (05. 12. 96), 明細書全体の記載 & EP 752465 A1 & BR 9608747 A & JP 11-506486 A	1-8
P, A	JP 2001-139455 A (花王株式会社), 22. 5月. 2001 (22. 05. 01), 明細書全体、特に、請求項1-3の記載 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 01

国際調査報告の発送日

02.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高原 慎太郎

4C 9053

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4038294 A (Van Dyk & Co., Inc.), 26. 7月. 1977 (26. 07. 77), 明細書全体の記載 & DE 2708823 A & JP 52-125123 A & FR 2348190 A & GB 1516496 A & CA 1107294 A & IT 1073241 A & JP 61-35968 B2 & DE 2708823 C	1-8
A	EP 373988 A1 (L'Oreal), 20. 6月. 1990 (20. 06. 90), 明細書全体の記載 & CA 2004309 A & JP 3-14509 A & JP 4-60569 B2 & ES 2016230 A & EP 373988 B1 & DE 68903477 E & CA 2004309 C & US 6177100 B1	1-8

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑮ Numéro de dépôt: 89403225.9

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: **A61K 7/00, A61K 7/06,**  
**A61K 9/127**

⑯ Date de dépôt: 22.11.89

③ Priorité: 02.12.88 LU 87399

④ Date de publication de la demande:  
20.06.90 Bulletin 90/25

⑥ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE**

⑦ Demandeur: **L'OREAL**  
**14, Rue Royale**  
**F-75008 Paris(FR)**

⑧ Inventeur: **Grollier, Jean-François**  
**16bis, boulevard Morland**  
**F-75004 Paris(FR)**  
Inventeur: **Richoux, Isabelle**  
**54, rue Villiers de l'Isle-Adam**  
**F-75020 Paris(FR)**

⑨ Mandataire: **Michardière, Bernard et al**  
**C/O CABINET PEUSCET 68, rue d'Hauteville**  
**F-75010 Paris(FR)**

⑫ **Composition cosmétique ou pharmaceutique pour le traitement des cheveux et du cuir chevelu.**

⑬ **Composition cosmétique ou pharmaceutique pour le traitement des cheveux et du cuir chevelu obtenue en associant à une solution aqueuse contenant au moins un agent tensio-actif cationique et/ou une protéine quaternisée, des lipides non-ioniques susceptibles de former une phase lamellaire lipidique.**

**EP 0 373 988 A1**



# COMPOSITION COSMETIQUE OU PHARMACEUTIQUE POUR LE TRAITEMENT DES CHEVEUX ET DU CUIR CHEVELU.

La présente invention concerne une composition cosmétique ou pharmaceutique pour le traitement des cheveux et du cuir chevelu.

Il est bien connu que les cheveux sont sensibilisés ou fragilisés à des degrés divers par l'action des agents atmosphériques ainsi que par l'action de différents traitements cosmétiques, tels que permanentes, teintures ou décolorations. Les cheveux deviennent alors difficiles à démêler et à coiffer. De plus, ils deviennent rêches au toucher.

On a donc cherché des compositions, qui permettent de faciliter le démêlage et le coiffage des cheveux et améliorent leur douceur au toucher. Dans ce but, on utilise couramment des agents tensio-actifs cationiques. Lesdits agents tensio-actifs améliorent le démêlage et le coiffage mais présentent des inconvénients : ils ont tendance à alourdir la chevelure et à lui donner un aspect gras. Ces inconvénients sont d'autant plus accentués que les cheveux traités sont plus fins.

Dans le même but, on a également proposé d'utiliser des protéines quaternisées. Lesdites protéines ne présentent ni l'inconvénient d'alourdir les cheveux, ni celui de leur donner un aspect gras ; par contre, l'amélioration du démêlage et du coiffage des cheveux, qu'elles apportent, est nettement inférieure à celle apportée par les agents tensio-actifs cationiques.

On a donc essayé d'utiliser des compositions contenant à la fois un agent tensio-actif cationique et une protéine quaternisée. Mais, dans ce cas, l'effet obtenu est inférieur à la somme des effets que l'on pourrait obtenir séparément à l'aide de l'agent tensio-actif cationique et à l'aide de la protéine quaternisée car, dans la majorité des cas, le dépôt de l'agent tensio-actif cationique sur le cheveu freine celui de la protéine quaternisée. On a déjà proposé, dans GB-A-2 157 168, de remédier à cette situation par addition d'un polymère silicone cationique, qui améliore de façon sensible l'effet obtenu sur le cheveu.

Par ailleurs, il est connu, de très longue date, d'utiliser des huiles et des corps gras pour redonner aux cheveux de la douceur et du brillant ; l'application de ces composés est généralement suivie d'un shampooing pour éliminer du cheveu l'excédent d'huile ou de corps gras. Cependant, l'utilisation des huiles et corps gras amollit et alourdit les cheveux et il est impossible d'obtenir par la suite une coiffure ayant de la tenue et du volume.

Selon la présente invention, on a trouvé qu'en associant, à une solution aqueuse contenant au moins un agent tensio-actif cationique et/ou une protéine quaternisée, des lipides non ioniques susceptibles de former une phase lamellaire lipidique hydratée insoluble dans l'eau, on obtenait des compositions, qui permettent de démêler et coiffer facilement les cheveux sans les ramollir, ni les alourdir, ni les graisser. De plus, lesdites compositions confèrent aux cheveux des propriétés surprenantes quant au gonflant et permettent un gainage des cheveux de la racine à la pointe. Les cheveux traités ont donc du brillant et de la douceur et, après démêlage, ils sont lisses et légers de la racine à la pointe, même dans le cas des cheveux sensibilisés et des cheveux fins. Ces effets sont comparables à ceux définis par GB-A-2 157 168.

Mais on a également trouvé que les compositions selon la présente invention présentent, de façon surprenante, un effet hydratant sur le cuir chevelu. Elles ont l'avantage de procurer une sensation agréable de fraîcheur et de confort sur le cuir chevelu. Elles ont donc une double action : sur les cheveux et sur le cuir chevelu ; ce résultat est tout à fait nouveau et inattendu.

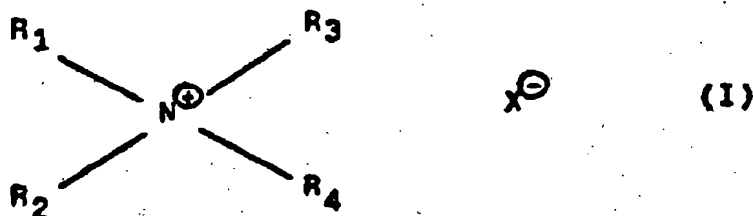
De plus, les compositions selon l'invention ont une excellente stabilité au stockage.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique ou pharmaceutique pour le traitement des cheveux et du cuir chevelu renfermant des lipides amphiphiles non-ioniques susceptibles de former une phase lamellaire lipidique hydratée, insoluble dans l'eau, éventuellement associés à un stabilisant, lesdits lipides étant dispersés dans une phase aqueuse continue, caractérisée par le fait que ladite phase aqueuse contient :

- 1) au moins un agent tensio-actif cationique de formule :







formule dans laquelle X est notamment le chlore ou  $CH_3SO_4^-$  et  $R_1$  est un radical alkyle en  $C_1 - C_4$ , de préférence le radical méthyle, et dans laquelle :

a) lorsque X est le chlore :

- ou bien  $R_2$  et  $R_3$  sont des radicaux alkyle en  $C_1 - C_4$ , identiques ou différents de  $R_1$  et entre eux, et  $R_4$  est un radical alkyle en  $C_{15} - C_{22}$ ;
- ou bien  $R_2 = R_1$  et, dans ce cas :
- ou  $R_3 = R_4 =$  radical alkyle en  $C_{18}$ ;
- ou  $R_3 =$  radical (alkyle  $C_{17}$ )amidopropyle et  $R_4 =$  radical (alkyle  $C_{14}$ )acétate ;

b) lorsque X est  $CH_3SO_4^-$  :

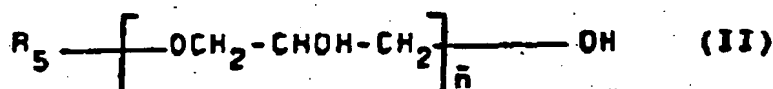
- $R_2$  désigne un radical (alkyle et/ou alkényle)amidoéthyle, dans lequel le radical alkyle et/ou alkényle est en  $C_{13} - C_{21}$  et dérive des acides gras du suif ;
- $R_3$  et  $R_4$  forment ensemble avec l'azote un hétérocycle 4-5-dihydroimidazole substitué, notamment un radical 2-(alkyle  $C_{13} - C_{21}$  dérivé des acides gras du suif)4,5-dihydroimidazole et/ou

2) au moins une protéine quaternisée constituée par un polypeptide modifié chimiquement portant, en bout de chaîne ou greffé sur celle-ci, au moins un groupement ammonium quaternaire qui contient au moins un groupe alkyle en  $C_1 - C_{18}$ , le polypeptide étant choisi parmi les hydrolysats de protéine animale.

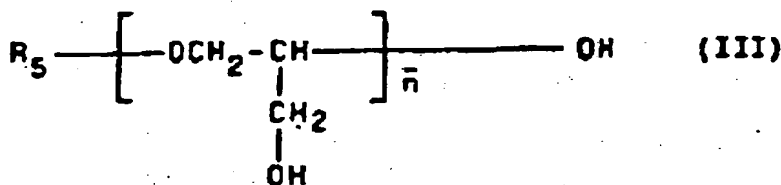
Lorsque cette phase lamellaire lipidique hydratée forme des vésicules, celles-ci sont appelées des niosomes. Les niosomes contenus dans la composition selon l'invention ont avantageusement un diamètre moyen compris entre 0,01 et 5  $\mu$ , de préférence entre 0,1 et 0,35  $\mu$ .

Les niosomes sont connus dans l'état de la technique. Ils sont décrits, ainsi que leur procédé de préparation, dans FR-A-2 315 991, US-A-4 772 471 et WO-88/06881. Ce sont des sphérules ou vésicules constituées d'une ou plusieurs couches concentriques de lipides séparées par des couches de phase aqueuse interne. Dans le cas des niosomes, les lipides utilisées pour la fabrication des sphérules ou vésicules sont, de façon connue, des amphiphiles non-ioniques, d'origine naturelle ou synthétique, comportant, par molécule, une ou plusieurs longue(s) chaîne(s) hydrocarbonée(s).

Selon l'invention, le(s) composé(s) lipidique(s) amphiphile(s) non-ionique(s) constituant la phase lamellaire lipidique hydratée, insoluble dans l'eau, sont avantageusement choisis parmi les éthers ou esters de polyglycérol, linéaires ou ramifiés, de formules respectives :



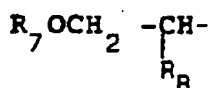
et



formules où  $\bar{n}$  est une valeur statistique moyenne comprise entre 2 et 8 et où  $R_5$  est :

- 1) ou bien une chaîne aliphatique  $R_6$  ou un reste  $R_6 CO$ ,  $R_6$  étant un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en  $C_{12} - C_{18}$  et  $R_6'$  un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en  $C_{11} - C_{17}$ ;
- 2) ou bien un radical





où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  sont des radicaux  $\text{R}_6$  ou  $\text{R}_6'\text{CO}$ , identiques ou différents,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_6'$  ayant les significations ci-dessus définies.

De façon connue, ces composés lipidiques non-ioniques constituant la phase lamellaire lipidique hydratée sont, de préférence, associés à au moins un additif stabilisant destiné à modifier la perméabilité ou la charge superficielle des feuillets lipidiques de la phase lamellaire lipidique hydratée. Selon l'invention, ces additifs sont plus particulièrement choisis dans le groupe formé par les stéroïdes, tels que le cholestérol ou le bêta-sitostérol ; les sels monosodiques ou disodiques de glutamates d'acyle, le radical acyle étant en  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{22}$ , tel que le sel monosodique du glutamate de stéaroyle, les sels disodiques de glutamates de cocoyle, de stéaroyle ou de mélanges de radicaux acylés dérivés du coprah et du suif ; et des esters phosphoriques d'alcools gras en  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{16}$ .

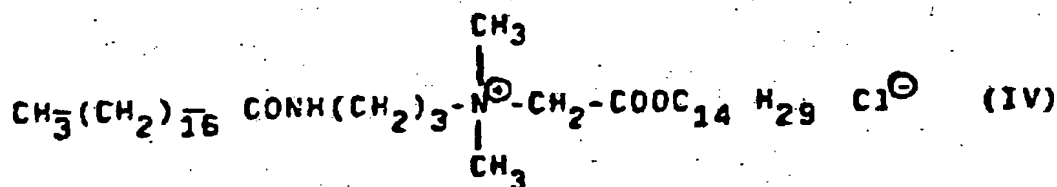
Dans le cas où le lipide amphiphile non-ionique est un composé de formule (II) ou (III) définie ci-dessus, où  $\text{R}_5$  représente  $\text{R}_6$  ou  $\text{R}_6'\text{CO}$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_6'$  ayant les significations ci-dessus indiquées, ledit lipide amphiphile non-ionique est associé, à la fois, à un stérol, de préférence le cholestérol et à un additif anionique.

Les stabilisants anioniques sont associés aux composés lipidiques amphiphiles non-ioniques en une quantité ne dépassant, de préférence, pas 12 % en poids par rapport au poids du (ou des) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s) constituant la phase lamellaire lipidique hydratée. Pour les stéroïdes, et notamment le cholestérol, cette même proportion doit rester inférieure ou égale à 100 % en poids.

Selon l'invention, la phase lamellaire lipidique hydratée contient de l'eau en présence ou non d'un agent cosmétiquement ou pharmaceutiquement actif. A titre d'agent actif, on peut citer, par exemple, les agents anti-chute ou de repousse des cheveux, les rétinoïdes et apparentés, les anti-inflammatoires, les antifongiques, les anti-séborrhéiques, les filtres solaires, et analogues.

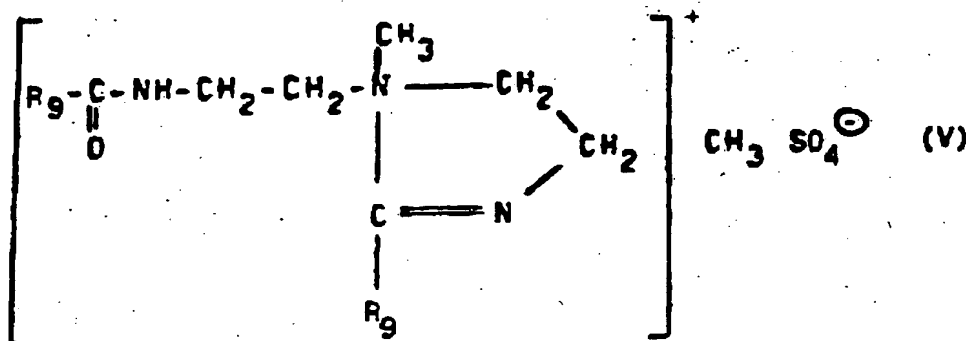
L'agent tensio-actif cationique contenu, selon l'invention, dans la phase aqueuse continue de la composition, est avantageusement choisi dans le groupe formé par :

- a) les halogénures de tétraalkylammonium tels que le chlorure de bényltriméthylammonium, le chlorure de distéaryldiméthylammonium, le chlorure de triméthylcétylammonium ;
- b) le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl(myristyl) acétate)ammonium de formule :



tel que le produit vendu sous la dénomination commerciale "CERAPHYL 70" par la Société "VAN DYK" ;

c) un sel d'ammonium quaternaire de formule :





dans lequel  $R_2$  désigne un mélange de radicaux alkényle ou alkyle en  $C_{12}$  -  $C_{21}$  dérivé des acides gras du suif, tel que le produit vendu sous la dénomination commerciale "REWOQUAT W 7500" par la Société "REWO".

La protéine quaternisée contenue selon l'invention dans la phase aqueuse continue est avantageusement choisie dans le groupe formé par :

a) certains hydrolysats de protéine porteurs, sur la chaîne polypeptidique, de groupements ammonium quaternaires comportant au moins un radical alkyle en  $C_1$  -  $C_{18}$  et notamment un hydrolysate de protéine animale vendu sous la dénomination commerciale "CROTEIN Q" par la Société "CRODA", dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen de l'ordre de 12000 ;

b) des hydrolysats de protéine animale portant des groupements triméthylbenzylammonium (dénommés "benzyltrimonium hydrolysed animal protein" dans le "CTFA cosmetic Dictionary" (3ème édition, 1982) publié par "The Cosmetic Toilet and Fragrance Association Inc." et ci-après appelé "dictionnaire CTFA") et, par exemple, celui vendu sous la dénomination commerciale "CROTEIN BTA" par la Société "CRODA" ;

c) des hydrolysats de collagène porteurs de groupements triéthylammonium, dénommés "Triéthonium hydrolysed collagen ethosulfate" dans le dictionnaire CTFA et vendus sous la dénomination commerciale de "QUAT-PRO E" par la Société "MAYBROOK" ;

d) des hydrolysats de collagène porteurs de groupements triméthylammonium et triméthylstéarylammonium, dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium hydrolysed collagen" et vendus sous la dénomination commerciale "QUAT PRO S" par la Société "MAYBROOK" ;

e) une protéine quaternisée résultant de la condensation de la cocamidopropyl-diméthyl-amine sur une protéine animale hydrolysée, dénommée, dans le supplément de la 3e édition (1982) du dictionnaire CTFA : COCAMIDOPROPYLDIMONIUM HYDROXYPROPYLAMINO HYDROLYSED ANIMAL PROTEIN vendue sous la dénomination commerciale "LEXEIN QX 3000" par la Société "INOLEX".

Les compositions selon l'invention peuvent, de préférence, contenir, à la fois, au moins un tensio-actif cationique et au moins une protéine quaternisée. Dans ce cas :

- l'agent tensio-actif cationique est, de préférence, un chlorure de tétraalkylammonium de formule (I) dans lequel  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont des radicaux alkyle en  $C_1$  -  $C_4$  et  $R_4$  est un radical alkyle en  $C_{20}$  -  $C_{22}$  ;  
- et la protéine quaternisée est, de préférence, un hydrolysate de protéine animale porteur de groupements ammonium quaternaires comportant un radical alkyle en  $C_1$  -  $C_{18}$ .

La phase aqueuse continue de dispersion peut éventuellement contenir, en plus de l'agent tensio-actif cationique et/ou de la protéine quaternisée, au moins un additif connu tel que des conservateurs, des stabilisants, des colorants, des parfums, des adoucissants, des humectants choisis, de préférence, parmi les polyols comme la glycérine, et des épaississants, tels que des alcools gras oxyéthylénés ou non.

Dans la composition selon l'invention, le (ou les) agent(s) tensio-actif(s) cationique(s) représente(nt) de 0,05 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition ; la (ou les) protéine(s) quaternisée(s) représente(nt) de 0,05 à 3 % en poids, de préférence de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition ; le (ou les) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s), qui constitue(nt) la phase lamellaire représente(nt) de 0,1 % à 20 % en poids, de préférence de 1 % à 10 % en poids, et plus particulièrement 3 à 10 % par rapport au poids total de la composition.

Il est bien entendu que, dans le cas où l'on utilise une grande quantité d'agent(s) tensio-actif(s) cationique(s) par rapport au(x) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s), le choix du (ou des) agent(s) cationique(s) n'est pas indifférent et doit être effectué de manière qu'il(s) ne détruise(nt) pas les vésicules.

La composition selon l'invention est généralement préparée par mélange de deux constituants (A) et (B). Le constituant (A) contient la phase lamellaire lipidique hydratée, dans une phase aqueuse continue. Le constituant (B) contient, en phase aqueuse, l'agent cationique et/ou la protéine quaternisée. Chacun des constituants peut renfermer, en outre, divers additifs. On préfère que chacun des constituants (A) et (B) représentent 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition ; avantageusement, les deux constituants mélangés ont sensiblement le même poids.

Le constituant (A) est préparé de façon classique et plus particulièrement selon le procédé décrit dans le brevet français n° 2 315 991 :

- dans une première étape, on met en contact avec de l'eau les lipides amphiphiles non-ioniques, éventuellement mélangés à des additifs destinés à modifier la perméabilité ou la charge des feuillets lipidiques de la phase lamellaire lipidique hydratée que l'on veut former ;

- dans une deuxième étape, on ajoute à la phase lamellaire lipidique hydratée ainsi obtenue une phase aqueuse de dispersion ;

- dans une troisième étape, on soumet le mélange à une agitation énergique pour obtenir des vésicules.

Une fois le constituant (B) préparé, on l'ajoute au constituant (A), sous agitation, jusqu'à complète



homogénéisation.

Les compositions selon l'invention sont, de préférence appliquées sous forme de produits à rincer, avant et plus particulièrement après un shampoing, avant et plus particulièrement après une coloration ou décoloration, avant et plus particulièrement après permanente ou défrisage. Elles peuvent également être

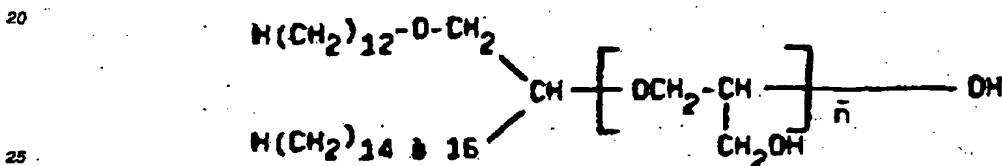
5 appliquées sous forme de produits non rincés, par exemple, avant la mise en plis ou le brushing.  
Pour la mise en oeuvre des compositions selon l'invention en vue d'un traitement des cheveux et/ou du cuir chevelu, on applique sur le substrat à traiter une quantité efficace de la composition selon l'invention, on laisse en contact pendant 1 à 15 mn avant de rincer quand il s'agit de produit à rincer. Les quantités de composition appropriées sont, en général, de l'ordre de 20 à 40 g pour une tête dans le cas des produits à

10 rincer et de l'ordre de 5 à 10 g dans le cas des produits non rincés.

Les exemples donnés ci-dessous, à titre purement illustratif et non limitatif, permettront de mieux comprendre l'invention.

### 15 EXEMPLE 1

Dans une première étape, on prépare un constituant A comprenant les vésicules. On fond, en agitant doucement à une température de 80 °C, un mélange de 6 g de lipide non-ionique de formule :



où  $\bar{n}$  est une valeur statistique moyenne égale à 6, avec 1,6 g de cholestérol.

On introduit dans le mélange fondu 16 g d'eau portée à 90 °C contenant un conservateur et l'on mélange pendant environ 5 mn. A la phase ainsi obtenue, on ajoute 24 g d'eau à 20 °C ; on agite le mélange puis on ajoute encore 2,3 g d'eau à 20 °C.

Dans une seconde étape, on prépare un constituant (B) par mélange des formulations B1 et B2 suivantes :





Formulation B1

5	Alcool cétylique /alcool stéarylique (30/70) ..	2,25 g
10	Alcool cétylique/alcool stéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène ...	0,55 g
	Octyldodécanol.....	0,4 g
15	Alcool cétylique/alcool stéarylique (50/50) ..	1,2 g

Formulation B2

20	Glycérine .....	0,4 g
25	Chlorure de béhényltriméthylammonium vendu sous la dénomination commerciale "GENAMIN KDM-F" par la Société "HOECHST" .....	3,1 g
30	Hydrolysate de protéine, comportant une chaîne polypeptidique ayant un poids moléculaire d'environ 12000 et des groupements ammonium quaternaires porteurs d'au moins un 35 groupe alkyle en C <sub>1</sub> - C <sub>18</sub> , vendu sous la dénomination commerciale de "CROTEIN Q" par la	
40	Société "CRODA" .....	0,25 g
45	Conservateur .....	q.s.
	Eau .....	40 g

50 Le mélange des formulations B1 et B2 est effectué sous agitation et on maintient le mélange sous agitation jusqu'à complet refroidissement.

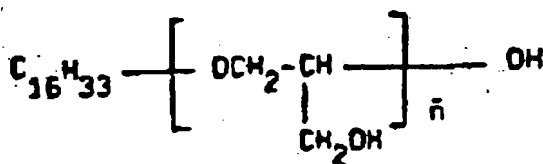
Dans une troisième étape, on réalise le mélange du constituant A et du constituant B et on le maintient sous agitation jusqu'à complète homogénéisation.

55 On applique cette composition à raison d'environ 25 g sur le cuir chevelu et les cheveux lavés et essorés. Après 10 mn de temps de pose, on rince à l'eau. On constate une sensation de fraîcheur à l'application sur le cuir chevelu. Après séchage, on voit que les cheveux sont gainés et que la coiffure est légère et gonflante. Les cheveux se démêlent aisément, sont brillants, doux et lisses jusqu'à leurs pointes.

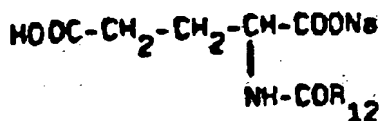


**EXEMPLE 2**

On prépare une crème capillaire à rincer en procédant selon la technique décrite dans l'exemple 1. Le constituant (A) est préparé en agitant doucement à la température de 80° C un mélange de 3,8 g du lipide non-ionique de formule :



où  $\bar{n}$  est une valeur statistique moyenne égale à 3, avec 3,8 g de cholestérol et 0,4 g du sel monosodique du glutamate de formule :



où  $\text{R}_{12}$  est un mélange de radicaux alkényle et/ou alkyle hydrogénés en  $\text{C}_{13} - \text{C}_{21}$  dérivé des acides gras du suif, vendu sous la dénomination commerciale : "Acylglutamate HS 11" par la Société "AJINOMOTO".

A ce mélange fondu, on additionne ensuite de l'eau portée à 90° C renfermant un conservateur et l'on mélange pendant quelques minutes. A la phase ainsi obtenue, on ajoute ensuite sous agitation de l'eau froide pour compléter à 50 g.

On introduit ensuite, dans le constituant (A) ainsi préparé, le constituant (B) décrit dans l'exemple 1 et on agite jusqu'à homogénéisation.

Cette crème est appliquée sur le cuir chevelu et les cheveux lavés et essorés ; elle a les mêmes avantages que celle obtenue dans l'exemple 1.

**EXEMPLE 3**

On opère comme dans l'exemple 1, en utilisant dans le constituant (B) la formulation B2 suivante :

Glycérine	0,4 g
Hydrolysate de collagène à groupements triéthylammonium vendu sous la dénomination commerciale "QUAT PRO E" par la Société "MAYBROOK"	1 g
Conservateur	q.s.
Eau	43 g

Cette crème est appliquée sur le cuir chevelu et les cheveux lavés et essorés ; elle a les mêmes avantages que celle obtenue dans l'exemple 1.

**EXEMPLE 4**

On reproduit l'exemple 1 en utilisant dans le constituant (B) la formulation B2 suivante :



Glycérine	0,4 g
Chlorure de distéaryldiméthylammonium	6 g
Conservateur	q.s.
Eau	38 g

Cette crème est appliquée sur le cuir chevelu et les cheveux lavés et essorés ; elle a les mêmes avantages que celle obtenue dans l'exemple 1.

#### EXEMPLE 5

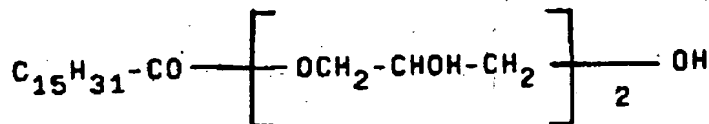
On opère comme dans l'exemple 1 en utilisant dans le constituant (B) la formulation B2 suivante :

Glycérine	0,4 g
Sel d'ammonium quaternaire vendu sous la dénomination commerciale "REWOQUAT 7500 PG" par la Société "REWO"	5 g
Conservateur :	q.s.
Eau	40 g

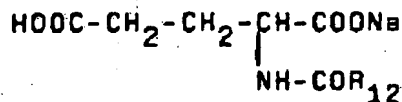
Cette crème est appliquée sur le cuir chevelu et les cheveux lavés et essorés ; elle a les mêmes avantages que celle obtenue dans l'exemple 1.

#### EXEMPLE 6

On prépare une crème capillaire à rincer en procédant selon la technique décrite dans l'exemple 1. Le constituant (A) est préparé en agitant doucement à la température de 80°C un mélange de 3,8 g du lipide amphiphile non-ionique de formule :



avec 3,8 g de cholestérol et 0,4 g du sel monosodique du glutamate de formule :



où  $R_{12}$  est un mélange de radicaux alkényle et/ou alkyle hydrogénés en  $C_{13} - C_{21}$  dérivé des acides gras du sulf, vendu sous la dénomination commerciale "Acylglutamate HS 11" par la Société "AJINOMOTO".

A ce mélange fondu, on ajoute ensuite de l'eau portée à 90°C renfermant un conservateur et l'on mélange pendant quelques minutes. A la phase ainsi obtenue, on ajoute ensuite sous agitation de l'eau froide pour compléter à 50 g.

On introduit ensuite, dans le constituant (A) ainsi préparé, le constituant (B) décrit dans l'exemple 1 et on agite jusqu'à homogénéisation.

Cette crème est appliquée sur le cuir chevelu et les cheveux sont lavés et essorés ; elle a les mêmes avantages que celle obtenue dans l'exemple 1.



**EXEMPLE 7**

On reproduit l'exemple 2 en remplaçant les 0,4 g du sel monosodique du glutamate de formule décrite dans ledit exemple 2 par 0,4 g de dihexadécylphosphate de sodium.

- 5 On obtient une crème, qui a les mêmes effets sur les cheveux que ceux de la crème obtenue dans l'exemple 2.

**EXEMPLE 8**

- 10 On prépare une crème antipelliculaire sur la base de la composition de l'exemple 1 en introduisant au mélange fondu de lipide et de cholestérol, 0,5 g du sel d'éthanolamine de l'hydroxy-1, méthyl-4 (triméthyl-2,4,4)-pentyl-6 1 H - pyridone-2 vendu sous la dénomination commerciale "OCTOPIROX" par la Société "HOECHST".

- 15 Après des applications bihebdomadaires pendant 3 mois, on observe une régression du nombre des pellicules.

L'effet cosmétique sur le cheveu est le même que celui décrit dans l'exemple 1.

**EXEMPLE 9**

On prépare une crème capillaire sur la base de la composition de l'exemple 1, en introduisant au mélange fondu du lipide et du cholestérol, 0,5 g d'un dérivé terpénique (BISABOLOL) vendu sous la dénomination commerciale "DRAGOSANTOL" par la Société "DRAGOCO".

- 25 Par application de cette crème, en particulier après une permanente, un défrisage ou une décoloration, l'utilisateur ressent une sensation apaisante sur le cuir chevelu.

Après séchage, les cheveux sont gainés, la coiffure est légère et gonflante. Les cheveux se démaient aisément, sont brillants, doux et lisses jusqu'à leurs pointes.

30

**EXEMPLE 10**

On prépare une crème capillaire sur la base de la composition de l'exemple 1, en introduisant dans 16 g d'eau portée à 80 °C et contenant un conservateur, 3 g de l'agent hydratant vendu sous la dénomination commerciale "PRODEW 100" par la Société "AJINOMOTO".

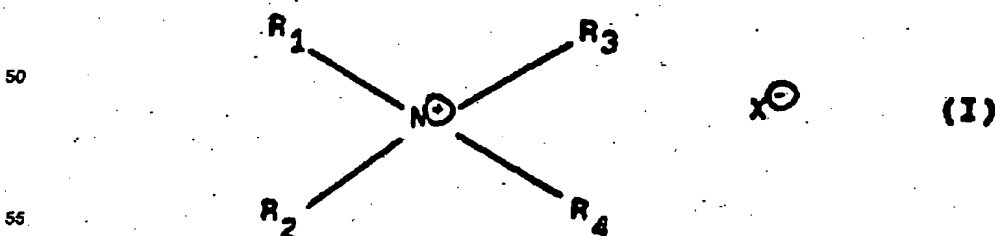
- 35 Lors de l'application, on obtient un effet hydratant sur le cuir chevelu.

On retrouve les mêmes avantages sur le cheveu que ceux décrits dans l'exemple 1.

**Revendications**

- 40 1 - Composition cosmétique ou pharmaceutique pour le traitement des cheveux et du cuir chevelu renfermant des lipides amphiphiles non-ioniques susceptibles de former une phase lamellaire lipidique hydratée, insoluble dans l'eau, éventuellement associés à un stabilisant, lesdits lipides étant sous forme dispersée dans une phase aqueuse continue contenant :

1) au moins un agent tensio-actif cationique de formule :







dans laquelle X est le chlore ou  $\text{CH}_3\text{SO}^-$  et  $\text{R}_1$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  et dans laquelle :

a) lorsque X est le chlore :

- ou bien  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont des radicaux alkyle en  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , identiques ou différents de  $\text{R}_1$  et entre eux, et  $\text{R}_4$  est un radical alkyle en  $\text{C}_{16} - \text{C}_{22}$  ;

5 - ou bien  $\text{R}_2 = \text{R}_1$  et, dans ce cas :

soit  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{radical alkyle en } \text{C}_{18}$  ;

soit  $\text{R}_3 = \text{radical (alkyl } \text{C}_{17})\text{amidopropyle}$  et  $\text{R}_4 = \text{radical (alkyl } \text{C}_{14})\text{acétate}$  et

b) lorsque X est  $\text{CH}_3\text{SO}^-$  :

10 -  $\text{R}_2$  désigne un radical (alkyle et/ou alkényle)amidoéthyle, dans lequel le radical alkyle et/ou alkényle est un radical en  $\text{C}_{12} - \text{C}_{21}$  et dérive des acides gras du suif ;

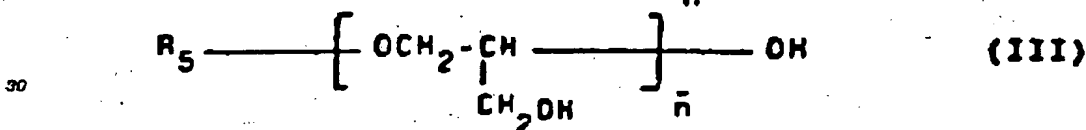
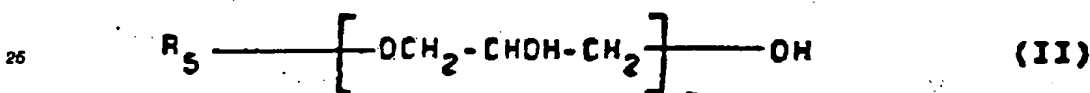
-  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  forment ensemble avec l'azote un cycle 4,5-dihydroimidazole substitué en position 2 ;  
et/ou

2) au moins une protéine quaternisée constituée par un polypeptide modifié chimiquement portant en bout de chaîne ou greffé sur celle-ci, au moins un groupement ammonium quaternaire comportant au moins  
15 une chaîne alkyle en  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ , le polypeptide étant choisi parmi les hydrolysats de protéine animale.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la phase lamellaire lipidique hydratée est présente sous forme de vésicules.

3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les vésicules ont un diamètre moyen compris entre 0,01 et 5  $\mu$ , de préférence entre 0,1 et 0,35  $\mu$ .

20 4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le(s) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s) est (sont) choisi(s) dans le groupe formé par les éthers et les esters de polyglycérol linéaires ou ramifiés de formules (II) et (III) respectives :



35 formules où  $\bar{n}$  est une valeur statistique moyenne comprise entre 2 et 6 et où  $\text{R}_5$  est :

1) ou bien une chaîne aliphatique  $\text{R}_6$  ou un reste  $\text{R}'_6 \text{ CO}$ ,  $\text{R}_6$  étant un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$  et  $\text{R}'_6$  étant un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_{11} - \text{C}_{17}$  ;

2) ou bien un radical



45 où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  sont des radicaux  $\text{R}_6$  ou  $\text{R}'_6 \text{ CO}$ , identiques ou différents,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}'_6$  ayant les significations définies ci-dessus.

5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le(s) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s), qui constitue(nt) la phase lamellaire lipidique hydratée est (ou sont) associé(s) à au moins un stabilisant choisi dans le groupe formé par les stérois, les sels mono ou disodiques de glutamates d'acyle, le radical acyle étant en  $\text{C}_{14} - \text{C}_{22}$ , et les esters phosphoriques d'alcools gras en  $\text{C}_{12} - \text{C}_{16}$ .

6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le(s) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s), qui constitue(nt) la phase lamellaire lipidique hydratée, est (sont) associé(s) à au moins un stabilisant anionique en une quantité au plus égale à 12 % en poids et/ou à au moins un stérol en une quantité au plus égale à 100 % en poids, la proportion étant calculée, dans les deux cas, par rapport au poids dudit (ou desdits) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s).

7 - Composition selon les revendications 4 et 5 prises en combinaison, dans laquelle le(s) lipide(s) amphiphile(s) non-ionique(s), qui constitue(nt) la phase lamellaire lipidique hydratée, comprend (ou comprennent) un éther ou un ester de polyglycérol de formule (II) ou (III), dans lequel  $\text{R}_5$  est une chaîne



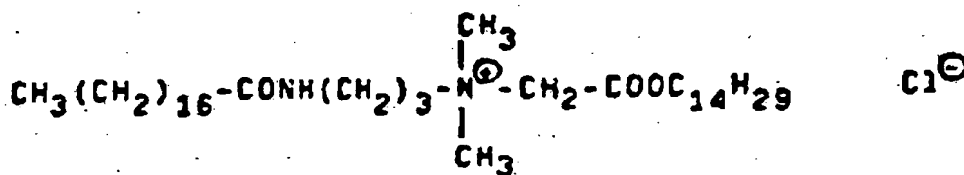
aliphatique  $R_6$  ou  $R'_6$ ;  $CO$ ,  $R_6$  et  $R'_6$  ayant les significations indiquées à la revendication 4, caractérisée par le fait que le(s)dit(s) lipide(s) non-ionique(s) est (sont) associé(s) à la fois à un stérol et à un stabilisant anionique.

8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la phase lamellaire lipidique hydratée contient de l'eau en présence ou non d'un agent cosmétiquement ou pharmaceutiquement actif.

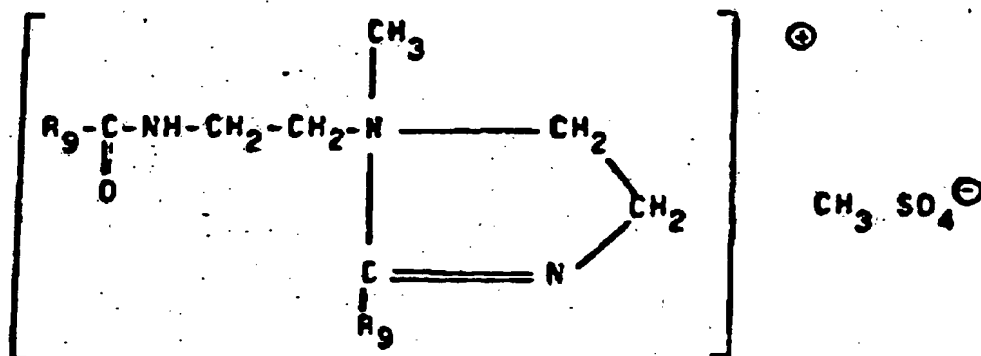
9 - Composition selon la revendication 8, dans laquelle la phase lamellaire lipidique-hydratée contient un agent actif, caractérisée par le fait que l'agent actif est choisi dans le groupe formé par les agents anti-chute ou de repousse des cheveux, les rétinoïdes et apparentés, les anti-inflammatoires, les anti-fongiques, les anti-séborrhéiques et les filtres solaires.

10 - Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif cationique contenu dans la phase aqueuse continue est choisi dans le groupe formé par :

- a) les halogénures de tétraalkylammonium ;
- b) le chlorure de stéaramidopropyl-diméthyl (myristyl acétate) ammonium de formule :



c) un sel d'ammonium quaternaire de formule :



dans lequel  $R_9$  désigne un mélange de radicaux alkényle et/ou alkyle en  $C_{12}$ - $C_{21}$  dérivé des acides gras du suif.

11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la protéine quaternisée est choisie dans le groupe formé par :

- a) des hydrolysats de protéine animale portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaires comportant au moins un radical alkyle en  $C_1$  -  $C_{18}$  ;
- b) des hydrolysats de protéine animale portant des groupements triméthylbenzylammonium ;
- c) des hydrolysats de collagène porteurs de groupements triéthylammonium ;
- d) des hydrolysats de collagène porteurs de groupements triméthylammonium et triméthylstéarylammmonium ;
- e) une protéine quaternisée résultant de la condensation de la cocamidopropyl-diméthyl-amine sur une protéine animale hydrolysée.

12 - Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient à la fois au moins un agent tensio-actif cationique et au moins une protéine quaternisée.

13 - Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait qu'elle contient d'une part, du chlorure de bényltriméthylammonium et d'autre part, un hydrolysat de protéine animal porteur sur la chaîne polypeptidique de groupements ammonium quaternaires comportant au moins une chaîne alkyle en



C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, la chaîne polypeptidique ayant un poids moléculaire moyen d'environ 12.000.

14 - Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la phase aqueuse continue contient au moins un additif pris dans le groupe formé par les conservateurs, les stabilisants, les colorants, les humectants, les adoucissants, les parfums et les épaississants.

5 15 - Composition selon l'une des revendications 1 à 14, contenant au moins un agent tensio-actif cationique, caractérisée par le fait que ledit agent tensio-actif cationique présente en poids de 0,05 à 10 %, de préférence 0,1 à 8 %, du poids total de la composition.

16 - Composition selon l'une des revendications 1 à 15, contenant au moins une protéine quaternisée, caractérisée par le fait que ladite protéine quaternisée représente en poids de 0,05 à 3 %, de préférence de 10 0,05 à 0,5 % du poids total de la composition.

17 - Procédé de traitement des cheveux et du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la tête 20 à 40 g d'une composition selon l'une des revendications 1 à 16, qu'on laisse en contact pendant 1 à 15 mn, puis qu'on rince à l'eau.

18 - Procédé de traitement des cheveux et du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la 15 tête 5 à 10 g d'une composition selon l'une des revendications 1 à 16.

20

25

30

35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 3225

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	WO-A-8 806 881 (MICRO-PAK) * Revendications 1,3-5,12-15,47; page 11, lignes 17-19; page 16, lignes 17-20 * ---	1-18	A 61 K 7/00 A 61 K 7/06 A 61 K 9/127
Y	US-A-4 772 471 (L'OREAL) * Revendications 1-5,7-9 * ---	1-18	
Y	GB-A-2 157 168 (L'OREAL) * Revendications 1,2,4,13,14,19,20 * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A 61 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-01-1990	Examinateur SCARPONI U.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 150 (01/87) (P0402)





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05749

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K 7/32, 7/00, 7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K 7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/38528 A1 (Procter & Gamble Co.), 05 December, 1996 (05.12.96), entire description & EP 752465 A1 & BR 9608747 A & JP 11-506486 A	1-8
P, A	JP 2001-139455 A (Kao Corporation), 22 May, 2001 (22.05.01), entire description; especially, Claims 1 to 3 (Family: none)	1-8
A	US 4038294 A (Van Dyk & Co., Inc.), 26 July, 1977 (26.07.77), entire description & DE 2708823 A & JP 52-125123 A & FR 2348190 A & GB 1516496 A & CA 1107294 A & IT 1073241 A & JP 61-35968 B2 & DE 2708823 C	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 September, 2001 (18.09.01)Date of mailing of the international search report  
02 October, 2001 (02.10.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 373988 A1 (L'Oreal), 20 June, 1990 (20.06.90), entire description & CA 2004309 A            & JP 3-14509 A & JP 4-60569 B2           & ES 2016230 A & EP 373988 B1           & DE 68903477 E & CA 2004309 C           & US 6177100 B1	1-8



# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ARUGA, Mitsuyuki  
KYODO BLDG., 3-6,  
NIHONBASHININGYOCHO 1-CHOME  
CHUO-KU, Tokyo 103-0013  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) <b>06 November 2001 (06.11.01)</b>	
Applicant's or agent's file reference <b>KS0622</b>	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. <b>PCT/JP01/05749</b>	International filing date (day/month/year) <b>03 July 2001 (03.07.01)</b>
International publication date (day/month/year) <b>Not yet published</b>	Priority date (day/month/year) <b>03 July 2000 (03.07.00)</b>
Applicant <b>KAO CORPORATION et al</b>	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 July 2000 (03.07.00)	2000-200612	JP	17 Augu 2001 (17.08.01)
08 Dece 2000 (08.12.00)	2000-374106	JP	17 Augu 2001 (17.08.01)

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Khemais BRAHMI</div>  Telephone No. (41-22) 338.83.38
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



1

2

3

4

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

ARUGA, Mitsuyuki  
KYODO BLDG., 3-6,  
NIHONBASHININGYOCHO 1-CHOME  
CHUO-KU, Tokyo 103-0013  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 10 January 2002 (10.01.02)		
Applicant's or agent's file reference KS0622		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/05749	International filing date (day/month/year) 03 July 2001 (03.07.01)	
Applicant KAO CORPORATION et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:  
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 10 January 2002 (10.01.02) under No. WO 02/02064

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  J. Zahra  Telephone No. (41-22) 338.91.11
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------





## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 KS0622	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/05749	国際出願日 (日.月.年) 03.07.01	優先日 (日.月.年) 03.07.00
出願人(氏名又は名称) 花王株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K 7/32, 7/00, 7/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K 7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN), WPI(DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/38528 A1 (Procter & Gamble Co.), 5. 12月. 1996 (05. 12. 96), 明細書全体の記載 & EP 752465 A1 & BR 9608747 A & JP 11-506486 A	1-8
P, A	JP 2001-139455 A (花王株式会社), 22. 5月. 2001 (22. 05. 01), 明細書全体、特に、請求項1-3の記載 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 01

国際調査報告の発送日

02.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高原 慎太郎



4 C 9 0 5 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3452



C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4038294 A (Van Dyk & Co., Inc.), 26. 7月. 1977 (26. 07. 77), 明細書全体の記載 & DE 2708823 A & JP 52-125123 A & FR 2348190 A & GB 1516496 A & CA 1107294 A & IT 1073241 A & JP 61-35968 B2 & DE 2708823 C	1-8
A	EP 373988 A1 (L'Oreal), 20. 6月. 1990 (20. 06. 90), 明細書全体の記載 & CA 2004309 A & JP 3-14509 A & JP 4-60569 B2 & ES 2016230 A & EP 373988 B1 & DE 68903477 E & CA 2004309 C & US 6177100 B1	1-8

